

Record Display Form

卷之二

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
End of Result Set

Generate Collection | Print

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Apr 27, 2004

DERWENT-ACC-NO: 2000-665932

PERWENT-WEEK: 200429

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-resistant polycarbonate molding material, useful e.g. in domestic appliances, contains bis-phenol phosphate and has good mechanical properties

INVENTOR: DERR, T.; ECKEL, T.; CELLER, M.; WITTMANN, D.; ZOREL, M.

PRIORITY- DATA: 1999DE-1014138 (March 27, 1999)

[Search Selected](#) | [Search All](#) | [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>US 6727301 B1</u>	April 27, 2004		000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>DE 19914139 A1</u>	September 28, 2000		012	C08L069/00
<input type="checkbox"/> <u>WO 200058394 A1</u>	October 5, 2000	G	000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>AU 200043948 A</u>	October 16, 2000		000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>BR 200009379 A</u>	January 8, 2002		000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>EP 1165680 A1</u>	January 2, 2002	G	000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>KR 2001105395 A</u>	November 28, 2001		000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>CN 1347431 A</u>	May 1, 2002		000	C08K005/523
<input type="checkbox"/> <u>JP 2002540276 W</u>	November 26, 2002		036	C08L069/00
<input type="checkbox"/> <u>MX 2001009707 A1</u>	June 1, 2002		000	C08K005/523

INT-CL (IPC) : B29 C 45/00; B29 K 69/00; C08 J 5/00; C08 K 5/521; C08 K 5/523; C08 L 25/12; C08 L 25:12; C08 L 51/00; C08 L 51/04; C08 L 51:04; C08 L 55/02; C08 L 69/00; C08 L 69:00; C08 L 55:02; C08 L 69/00; C08 L 23:28; C08 L 67:02; C08 L 69/00; C08 L 69/00; C08 L 69/00; C08 L 55:02; C08 L 51:04; C08 L 25:12

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 18814138A

ABSTRACTED PCB

NOVELTY - Polycarbonate molding material (A), modified with a graft polymer, contains a phosphate compound (I) derived from a bis-phenol.

DETAILED DESCRIPTION - Polycarbonate molding material (A), modified with a graft polymer, contains a phosphate compound (I) derived from a bis-phenol.

R1-R4 = 1-8C alkyl (optionally substituted by halo) or 5-6C cycloalkyl, 6-10C aryl or 7-12C aralkyl, all optionally substituted by halo and/or alkyl.



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 14 139 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:

C 08 L 69/00

C 08 K 5/521

C 08 L 51/00

DE 199 14 139 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 14 139.8

⑯ Anmeldetag: 27. 3. 1999

⑯ Offenlegungstag: 28. 9. 2000

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel, Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Derr, Torsten, Dr., 41542 Dormagen, DE; Öller, Manfred, Dr., 47809 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Flammwidrige, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Formmassen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Ppropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphor-Verbindungen, die einen ausgezeichneten Flamschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

DE 199 14 139 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphat-Verbindungen, die einen ausgezeichneten Flamschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammeschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Wärmefestigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

EP-0 363 608 beschreibt flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flamschutzmittel.

In EP-A 0 767 204 werden flammwidrige Polyphenylenoxid- (PPO)- bzw. Polycarbonat-Mischungen beschrieben, die eine Mischung aus Oligophosphaten (Typ Bisphenol A (BPA)-Oligophosphat) und Monophosphaten als Flamschutzmittel enthalten. Hohe Gehalte an Flamschutzmittel führen zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

EP-A 0 611 798 und WO 96/27 600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten. Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammeschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften (Mechanik, Wärmeformbeständigkeit) sehr nachteilig ist.

In EP-A 0 754 531 werden verstärkte PC/ABS-Formmassen beschrieben, die für Präzisionsteile geeignet sind. Als Flammeschutzmittel werden unter anderem auch Oligophosphate des BPA-Typs verwendet. Die hohen Füllstoffanteile wirken sich sehr nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften aus.

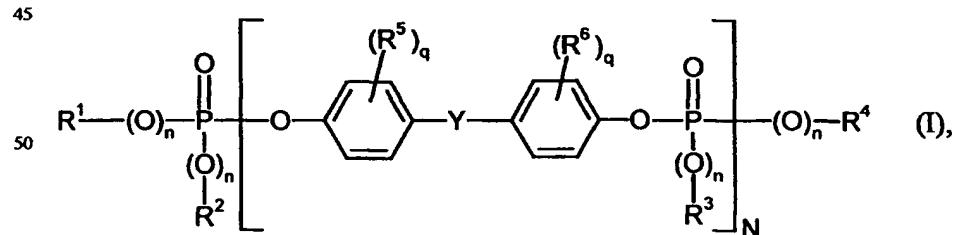
EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Ppropfpolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer, ein Phosphat und Tetrafluorethylen-Polymer enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Vorteil wird Beständigkeit gegen Schlagzähigkeitsverlust, gegen Hitze und Feuchtigkeit offenbart.

In EP-A 755 977 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, Ppropfcopolymer mit einem Kautschukgehalt < 25% sowie oligomeren Phosphaten mit Füllgehalt < 8% und einem N-Wert von N = 1-35 als Flammeschutzadditive beschrieben. In der Literaturstelle findet sich kein Hinweis auf die Verarbeitbarkeit bei höheren Füllgraden und die Fließnahtfestigkeit. Außerdem sind durch die Begrenzung des Anteiles von Phosphaten Nachteile im Flammenschutz zu erwarten.

EP-A 747 424 beschreibt thermoplastische Harze, die Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2000 und Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2300 bis 11 000 als Flammeschutzmittel enthalten, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden. Durch die hohen Molekulargewichte der Phosphorverbindungen wird das Fließverhalten der Formmassen deutlich beeinträchtigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte mit Pfpolymerisat modifizierte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Nachbrennzeit im Brandverhalten auszeichnen und wodurch diese Formmassen für die Herstellung von Gehäuseteilen mit komplizierter Geometrie geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß mit Ppropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, die Phosphor-Verbindungen mit einer ausgewählten Anzahl von Wiederholungseinheiten enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen. Gegenstand der Erfindung sind daher mit Ppropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



55 worin
R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, n unabhängig voneinander 0 oder 1,
q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4.

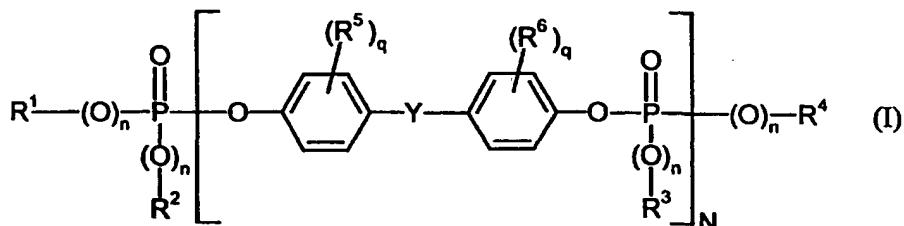
60 N 0, 6 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,15 ist,
 R^5 und R^6 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom bedeuten,
 Y C₁-C₇-Alkylen, C₁-C₇-Alkylen, C₅-C₁₂-Cycloalkylen, C₅-C₁₂-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂ oder -CO- bedeutet.

65 Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

Bevorzugt sind thermoplastische Formmassen enthaltend

DE 199 14 139 A 1

- A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
 - B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfpolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
 - B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfpolygrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C,
 - C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
 - D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin R^1 bis R^6 , Y , n , N und q die oben angegebene Bedeutung haben.

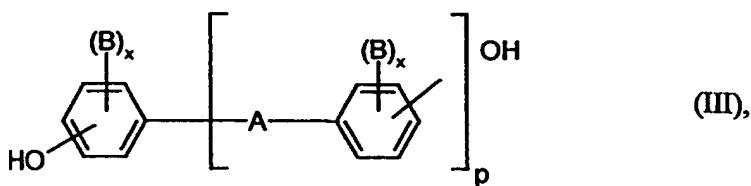
E) 0 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin.

Komponente A

Erfahrungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

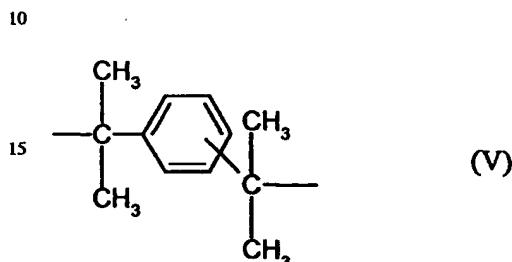
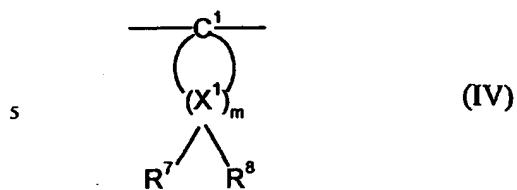
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyldien, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
p 1 oder 0 sind, und

25 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Was-
serstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und
R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

30 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbu-
tan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydi-
35 phenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derviate wie bei-
spielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

40 Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispiels-
weise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8
bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Do-
45 decylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Ket-
tenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils ein-
gesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w, gemessen
z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.
50 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugs-
weise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionel-
len oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Copolycar-
bonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Ge-
55 samtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden.
Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Her-
stellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt ge-
60 nannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicar-
bonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis
65 zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bi-
funktionelles Säurederivat verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten

DE 199 14 139 A 1

Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4-6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C.

Die Ppropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 µm.

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α-Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Ppropfpolymerisate B geeignete Ppropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Ppropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -10°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z. B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Ppropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Ppropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z. B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Ppropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiator-

DE 199 14 139 A 1

system aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropfgrundlage aufgepropft werden, werden erfahrungsgemäß unter Ppropfpolymeraten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Ppropfmonomere in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung 5 mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlor-10 rethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen; die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 20 Triacyloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₈-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

35

Komponente C

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

40 Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromatene, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromatene und/oder kernsubstituierten Vinylaromatene wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harztartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch 55 Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

60 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z. B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

DE 199 14 139 A 1

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen glykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-OS 1900270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylen glykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

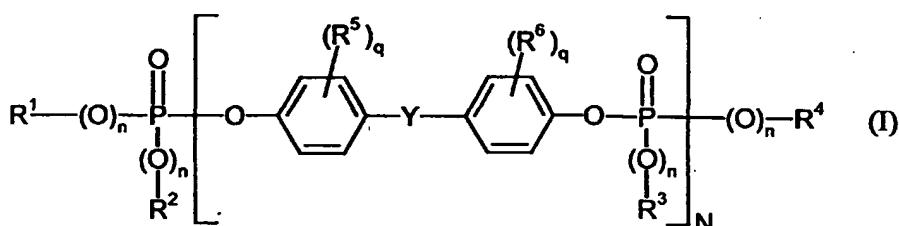
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylen-terephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammeschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),



in der die Reste die o. g. Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).

Bevorzugte Substituenten R¹ bis R⁴ umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ können mit Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

R⁵ und R⁶ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht vorzugsweise für C₁-C₇-Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen, ganz besonders bevorzugt für Isopropyliden.

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

N kann Werte von 0,5 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,15 annehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall ist N ein Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch Monophosphorverbindungen (N=0) enthalten sein.

Die mittleren N-Werte können bestimmt werden in dem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für N berechnet werden.

Komponente E

Als weitere Komponente können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden.

Die fluorinierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μ m. Im allgemeinen haben die fluorinierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³. Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorinierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill,

DE 199 14 139 A 1

Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Näherte Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000 µm liegen.

Erfundungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropolymerisate B eingesetzt. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³ und werden von den Firmen DuPont als Teflon und Dyneon GmbH, (Burgkirchen, Deutschland) unter dem Handelsnamen Hostaflon® PTFE angeboten.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können weingstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittriestarat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Als Flammeschutzmittel können weiterhin auch Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.

Die erfundungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknatern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihre hohe Wärmeformbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanische Eigenschaften.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfundungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierende Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüftöffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

DE 199 14 139 A 1

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

5

Beispiele

Komponente A

10

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,255, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

15

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

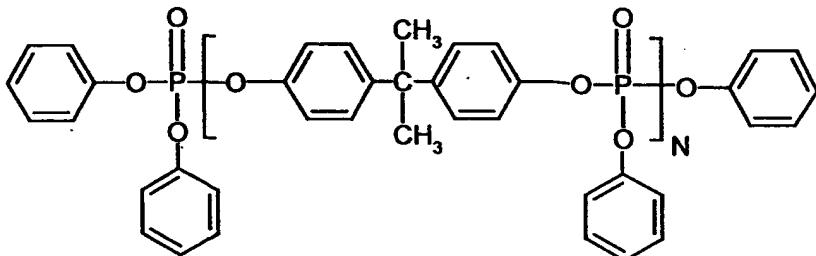
Komponente C

20

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

25



30

- D.1 N = 0,5
D.2 N = 0,8
D.3 N = 1,06
D.4 N = 1,10
D.5 N = 1,13
D.6 N = 1,7

35

Komponente E

40

Teflon® 30 N der Firma DuPont, Wilmington, Delaware, U.S.A.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

45

Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgußmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nah Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 × 10 × 4 mm.

Die Bestimmung der Fließnahtfestigkeit erfolgt nach DIN 53 453.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457. Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

50

60

65

DE 199 14 139 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

	1 Vergleich	2	3	4	5	6
Komponenten [Gew.-Tle.]						
A	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4
B	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
C	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
D.1 (Vergleich)	12,0	-	-	-	-	-
D.2	-	12,0	-	-	-	-
D.3	-	-	12,0	-	-	-
D.4	-	-	-	12,0	-	-
D.5	-	-	-	-	12,0	-
D.6	-	-	-	-	-	12,0
E	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PETS*	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften						
Vicat B 120 [°C]	93	98	102	103	104	106
Zugfestigkeit (N/mm ²)	54,2	57,8	58,0	58,3	58,5	55,5
UL 94 V 1,6 mm						
Gesamtnachbrennzeit [s]	21	28	36	36	38	65
Bewertung	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
Fließnahtfestigkeit auf [kJ/m ²]	5,8	6,2	7,9	8,6	8,8	8,3

* PETS = Pentaerythrittetrastearat

- 60 Aus der Tabelle 1 wird deutlich, daß nur die erfindungsgemäßen Formmassen eine optimale Eigenschaftskombination aus Wärmeformbeständigkeit, Zug-E-Modul, Fließverhalten und Flammenschutz aufweisen. Besitzen die als Flammeschutzmittel eingesetzten Phosphate niedrigere Kondensationsgrade, so ist zwar Fließverhalten und Flammenschutz günstiger, Wärmeformbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit erreichen jedoch nicht das für viele Anwendungen geforderte Niveau.

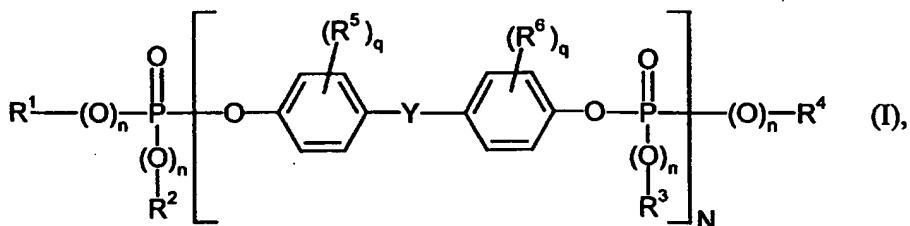
65

Patentansprüche

1. Mit Ppropolymerisat modifizierte thermoplastische Polycarbonat-Formmasse, enthaltend eine Phosphorver-

DE 199 14 139 A 1

bindung der Formel (I)



worin

R^1, R^2, R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, n unabhängig voneinander 0 oder 1,
q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4.

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4, N 0,6 bis 4 bedeuten

N 0,6 bis 4 bedeuten,
 $D^5 = 1 D^6 = 11 \text{ m}^3$

R^3 und R^8 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bedeuten, HC_6H_4 Alkyl oder C_6H_4 Alkyl, C_6H_5 oder C_6H_4 , C_6H_3 oder C_6H_2 .

$\text{Y C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyliden}$, $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkylen}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkylen}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyliden}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{CO}-$ bedeutet.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

3. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 18 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

4. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (II).

5. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei N in Formel (1) 0,9 bis 2,5 bedeutet.

6. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei N in Formel (1) 0,9 bis 2,5 bedeutet

6. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei N in Formel (1) 1 bis 1, 15 bedeutet.

8. Formmasse nach Anspruch 5, enthaltend 1 bis 40 Gew.-Teile Ppropolymerisat.

9. Formmasse nach Anspruch 5, enthaltend Pors 40 Gew.-% Ppropolymerat.

5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus

30 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylsubstituiertem Styrol, C₁-C₈ Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈ Alkylmethacrylet, C₁-C₈ Alkylacrylet, Maleinsäureanhy-

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkyl-C₆-C₁₂-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierter Maleimid oder Mischungen davon.

05 Gew. Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C

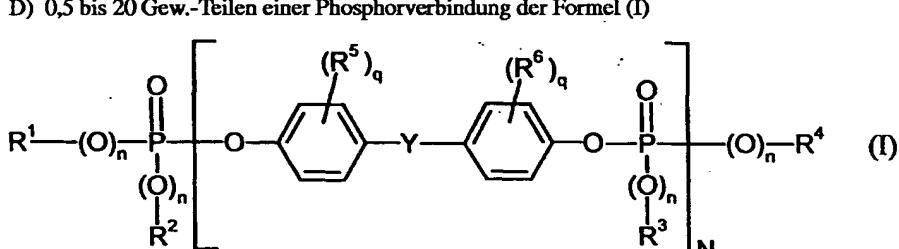
Formmasse nach einem der vorhergehenden Ans

masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polystyrol

B 1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfpfopolymeren von

B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur < 100°C

C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, z.B. Acrylnitril- und Polyvinylchloridkohäsate



E) 0 bis 3 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden oder Methylen steht

12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Pfropfgrundlage B.2 einen Dienkautschuk, Acrylnitrilekautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Mischungen davon.

tschuk, Acrylatkautschuk, Sulfonkautschuk oder Ethylen-Propenyl-Dien-Kautschuk oder Mischnungen davon.
13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

14. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern

15. Formkörper erhältlich aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche

- Leerseite -